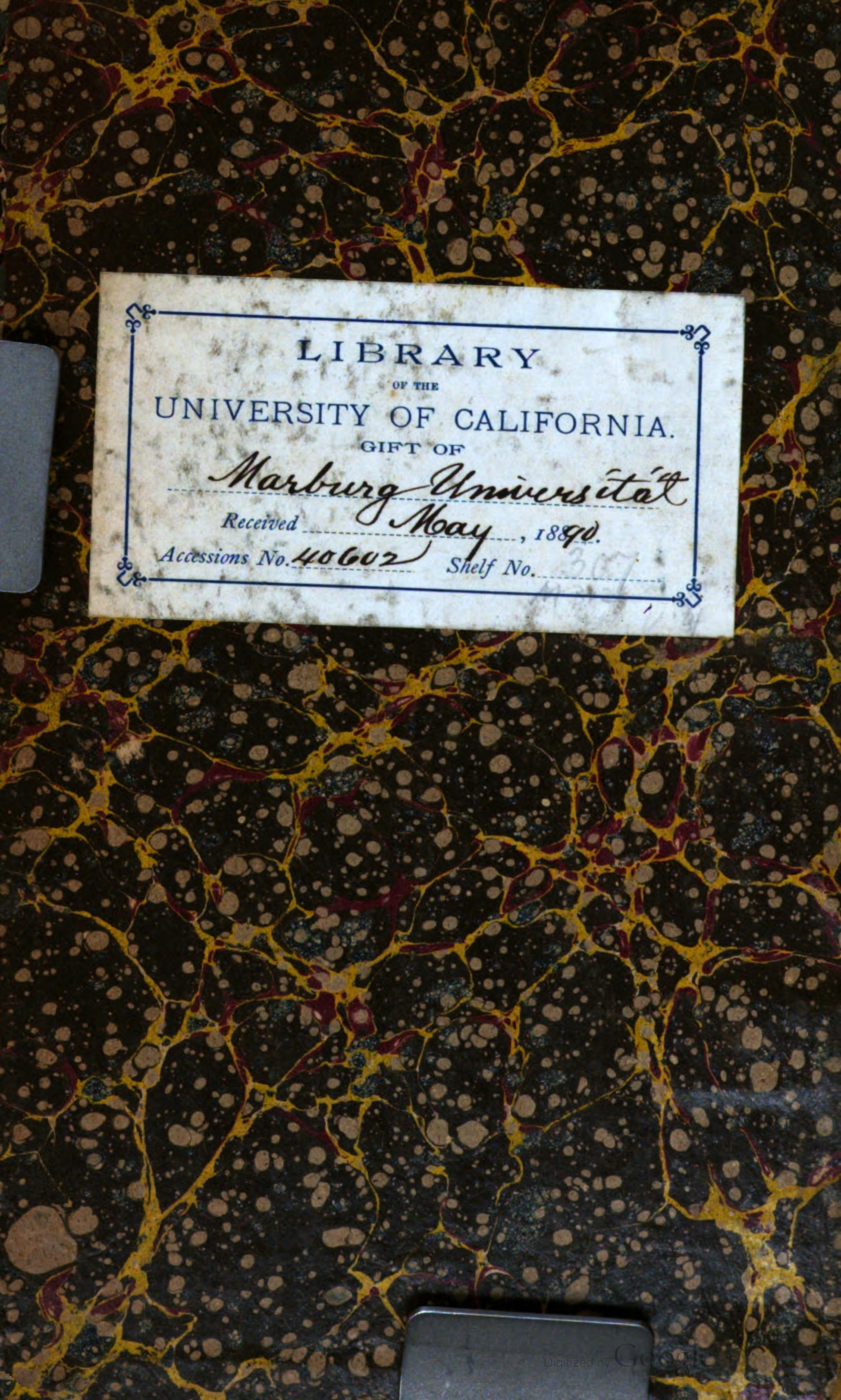








6

Ein Beitrag zur Kenntniss der Nitrosonaphtole oder Naphtochinonoxime.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät der Universität Marburg

eingereicht von

Christian Broemme

aus Wiesbaden.

Marburg.

Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).

1887.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Von den zahlreich dargestellten Stickstoffverbindungen haben in neuerer Zeit besonders die sogenannten Nitrosokörper die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. In der Methanreihe studierte man besonders die Nitrosamine und die Nitrosoverbindungen der Ketone, in der Benzolreihe waren es die Nitrosophenole und die Nitrosoverbindungen der Amine, welche vorzugsweise Interesse erregten.

Ursprünglich nahm man in allen diesen Derivaten die Gruppe NO an, doch zeigte es sich bald, dass viele die Gruppe NOH enthalten und als Hydroxylaminderivate aufzufassen sind. V. Meyer wurde auf diesen Umstand zuerst bei dem Nitrosoaceton aufmerksam; er fand nämlich, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester oder auf in der Methylengruppe monosubstituirte Acetessigester Nitroso- oder vielmehr Isonitrosoketone erhalten werden, während disubstituirte Acetessigester nicht angegriffen werden. Dies und der Umstand, dass aus Isonitrosoketonen leicht Hydroxylamin abgespalten wird, und dass vor allem aus Isonitrosoaceton und Benzylchlorid ein anderer Körper entsteht, wie aus Benzylacetessigester und salpetriger Säure, während anderenfalls stets $CH^3CO\,CH(NO)C^7H^7$ hätte resultiren müssen, veranlasste V. Meyer[1]) eine Gruppe von Körpern als Oximidokörper zusammenzufassen und in ihnen

$$=NOH \text{ oder } \left\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix} \right.$$ anzunehmen. Es sind dies die Aldoxime,

Acetoxime, Acetoximsäuren, Isonitrosoketone, Isonitrosoacetessigesters, Isonitrososäuren, Nitrolsäuren.

---

1) V. Meyer, Janny B. 15, 1525. Gabriel B. 15, 3057. V. Meyer, Ceresole B. 15, 3067.

Er stellte die Regel auf, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Methingruppe Nitroso-, auf die Methylengruppe Isonitrosokörper entstehen. Wie aus späteren Versuchen hervorgeht, gilt dies nur für die Fettreihe. V. Meyers[1]) Beweis für die Anwesenheit eines Hydroxyls in den Oximen durch Abspaltung von Benzylhydroxylamin aus Benzylacetoxim und Reduction des ersteren zu Benzylalkohol stellt das Vorhandensein der Gruppe NOH ausser Zweifel.

Dass auch die Nitrosophenole unter Umständen als Oxime aufzufassen siud, was bei der leichten Oxydation zu Nitrophenol sehr auffallen muss, machte zuerst Goldschmidt[2]) durch die Synthese des Benzochinonoxims (Nitrosophenols) aus Benzochinon und Hydroxylamin wahrscheinlich. Bewiesen wurde diese Annahme durch die Darstellung ein und desselben β-Anhydronaphtodioxims[3]) $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle O$ aus den beiden β-Naphtochinonoximen[4]), während bei der Annahme von Nitrosonaphtolen $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \right\rangle N \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$ und $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} \right\rangle N \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$, also isomere, aber nicht identische Körper hätten entstehen müssen. Von Goldschmidt[5]) und bald auch von Ilinski wurde aus den beiden β-Chinonoximen ein β-Naphtodioxim gewonnen. Der von Goldschmidt und Schmid[6]) durch Reduction des Naphtochinonoximäthers zu Amidonaphtol geführte Beweis ist wohl nicht stichhaltig, da diese Aether leicht verseift werden. Dafür sind die Arbeiten von Koreff[7]) und Ilinski[8]), welche aus dem Naphtochinonoximäther und Hydroxylamin Naphtodioxim-mono-

---

1) V. Meyer B. 16, 167. Janny B. 16, 170.

2) B. 17, 123. Goldschmidt, Schmid B. 17, 2060.

3) B. 17, 801.

4) Ich nenne die Nitrosonaphtole Naphtochinonoxime und zwar $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$-Naphtochinonoxim.

5) Goldschmidt, Schmidt l. c.

6) B. 18, 568.

7) B. 16, 176.

8) B. 19, 340.

alkyläther erhielten, für die Oximnatur der fraglichen Körper entscheidend.

Auch bei den Nitrosodialkylanilinen scheint die alte Auffassung der neuen weichen zu sollen. Roscoe und Schorlaumer bringen in ihrem Lehrbuche die Formel

$$C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N \end{matrix} > O$$

und V. Meyer [1]) die Formeln

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ | \\ N \end{matrix} > O \quad \text{und} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ | \\ N(CH_3)_2 \\ | \\ NOH \end{matrix} \; ;$$

beide Anschauungen unterscheiden sich nur unwesentlich. Experimentell bewiesen wurden sie durch die von O. Fischer und Hepp durchgeführte Umwandlung des Methylphenylnitrosamins [2]) in p-Nitrosomethylanilin (oder richtiger Anhydro-p-Benzomethylammoniumoxim). Für das wasserhaltige Natronsalz [3]) stellen sie die Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} H \quad OH \\ \diagdown \diagup \\ N - CH_3 \\ | \\ N - ONa \end{matrix} \quad \text{auf.}$$

In neuester Zeit [4]) geben sie der freien Säure die Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N\,HR \\ | \\ N \end{matrix} > O,$$

während sie allerdings noch kurz vorher [5]) eine Verbindung

$$C_{10}H_4 < \begin{matrix} NO\,\alpha \\ NHC_6H_5\,\beta \end{matrix}$$

---

1) B. 20, 532.
2) B. 19, 2993.
3) B. 20, 1247.
4) B. 20, 2479.
5) B. 20, 2471.

beschreiben, welche offenbar auch hierher gehört. Ebenda sprechen sie den von Ilinski aus Naphto-β-chinon-α-oxim und Ammoniak dargestellten Körper als

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} N \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \right> O \quad \begin{matrix} \alpha \\ \\ \beta \end{matrix}$$

an und beschreiben das entsprechende Benzolderivat

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} N \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \right> O.$$

Es bleiben also, da zu den Oximen noch die Amidoxime, Hydroxime und Azoxime zu zählen sind, als wahre Nitrosoverbindungen allein noch übrig: die Pseudonitrole, Nitrosamine und vielleicht die wenig bekannten aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe [1]) wie z. B. Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin.

Wenn sich auch die Nitrosoverbindungen von den Oximen scharf scheiden lassen, so müssen wir doch annehmen, dass in vielen Fällen diese Abgrenzung nicht aufrecht zu erhalten ist. Wie der Acetessigester verschiedenen Reagentien gegenüber bald eine Keton, bald eine Alkoholnatur hervorkehrt, wie das Phloroglucin bald als Phenol, bald als Keton aufzufassen ist, so ist auch für manche oben besprochenen Verbindungen eine verschiedenartige Reactionsweise wahrscheinlich. Man kann vielfach eine stabile und eine labile Form annehmen.

Viele sonst unverständliche Reactionen der sogenannten Nitrosophenole werden sofort erklärbar, wenn man annimmt, dass sie bald als wirkliche Nitrosophenole $Cx\,Hy{\begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix}}$, bald als Chinonoxime $Cx\,Hy{\begin{matrix} NOH \\ O \end{matrix}}$ reagiren [2]). Für die erste Formel spricht ausser der schon erwähnten leichten Ueberführung der

---

1) Bayer B. 7, 1638; 8, 615. Aronheim B. 12, 510. Koreff B. 19, 176 Ilinski B. 19, 349. Nietzki, Kehrmann B. 20, 613. Goldschmidt, Strauss B. 20, 1607.

2) Zincke, Bindewald B. 17, 3026.

Nitrosophenole in Nitrophenole die Beobachtung von Kimich[1]), dass bei der Darstellung des Azophenins aus Nitrosophenol und Anilin als Nebenproduct Oxyazobenzol entsteht — was ich nach meinen Versuchen nur bestätigen kann.

Es war nun von Interesse, die drei Naphtochinonoxime, welche, abgesehen von dem von Fuchs berücksichtigten Naphto-α-chinon-β-oxim, in dieser Richtung noch nicht untersucht worden waren, und das Thymochinonoxim der Einwirkung von Aminen zu unterwerfen. Es zeigte sich bald, dass der Vorgang ein ganz anderer ist; Thymochinonoxim bleibt unverändert, während die drei Naphtochinonoxime bei der Einwirkung von Anilin zwar keine Oxyazokörper, wohl aber schön krystallisirende Körper von der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ liefern. Bereits Fuchs erhielt einen solchen aus dem Naphto-α-chinon-β-oxim. Er stellte folgende, übrigens nicht weiter discutirte Gleichung auf:

$$C_{10}H_7NO_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O,$$

spricht aber über die Constitution der entstandenen Base keine Vermuthung aus.

Einen nach Bildung, physikalischen Eigenschaften und chemischem Verhalten identischen Körper stellten später dar: Goes[2]) aus salzsaurem Amidonaphtochinonimid (sogen. Diimidonaphtol), Zincke[3]) aus β-Naphtochinon, Oxynaphtochinonalkyläther, β-Anilidonaphtochinon, Oxynaphtochinonimid, Meldola[4]) aus Bibrom-α-naphtol. Der Körper $C_{22}H_{16}N_2O$ ist, wie die Versuche von Zincke beweisen, als Anilidonaphtochinonanilid

$$C_{10}H_5O\begin{cases}NHC_6H_5 & \beta\\ & \alpha\\ NC_6H_5 & \alpha\end{cases}$$

aufzufassen und nicht, wie Goes meinte, als Dianilidonaphtol $C_{10}H_5{}^{OH}_{(NC_6H_5)_2}$.

1) B. 8, 1036.

2) B. 13, 123.

3) B. 15, 480.

4) Soc. 84, 156.

Mir ist es nun gelungen nachzuweisen, dass der von Fuchs dargestellte Körper $C_{22}H_{16}N_2O$ mit obigem Anilidonaphtochinonanilid identisch ist, und dass der nämliche Körper aus den beiden anderen Naphtochinonoximen und dem bis jetzt allein bekannten Naphto-β-imido-α-oxim entsteht.

Der Vorgang ist durchaus nicht einfach; man sollte denken, dass die o-Naphtochinonoxime einen Körper liefern, welcher mit dem aus dem p-Naphtochinonoxim entstehenden isomer, aber nicht identisch ist. Dem ist jedoch nicht so: vermittelst der verschiedensten Reactionen angestellte, oft wiederholte Vergleiche haben ergeben, dass die bei der Einwirkung von Anilin entstehenden Körper von der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ unter sich identisch und nichts anderes als das schon länger bekannte β-Anilidonaphto-α-chinon-α-anilid sind.

Zur Erklärung der Reaction müssen wir die Bildung von Zwischenproducten annehmen; doch ist es mir nicht gelungen, eines derselben zu fassen. Diese Zwischenproducte wären Derivate eines Naphto-chinon-imids; vielleicht ist das unten zu erwähnende Naphto-α-oxim-β-anilid identisch mit dem nach der Methode von Fischer und Hepp aus Phenylnaphtylnitrosamin zu erhaltenden Körper.

Am einfachsten und klarsten verläuft die Reaction beim Naphto-α-chinon-α-oxim. Die Oximgruppe wird durch Anil ersetzt; ein zweites Molecül Anilin verwandelt das intermediär entstehende Naphto-α-chinon-α-anilid direct in β-Anilidonaphto-α-chinon-α-anilid. Bei der ersten Phase abgespaltenes Hydroxylamin wird durch den frei werdenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt, welches sich als solches nachweisen lässt. Wir hätten also folgende Gleichungen:

$$1.\quad C_{10}H_6\begin{matrix}O & \alpha\\ NOH & \alpha\end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_6\begin{matrix}NC_6H_5 & \alpha\\ O & \alpha\end{matrix} + NH_2OH$$

Naphto-α-chinon-α-oxim — Naphto-α-chinon-α-anilid

$$2.\quad C_{10}H_6\begin{matrix}O & \alpha\\ NC_6H_5 & \alpha\end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5\begin{matrix}NHC_6H_5 & \beta\\ O & \alpha\\ NC_6H_5 & \alpha\end{matrix} + H_2$$

β-Anilidonaphto-α-chinon-α-anilid

$$3.\quad NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O.$$

Schwieriger zu erklären ist der Vorgang bei den beiden o-Naphtochinonoximen.

Man kann annehmen, dass aus Naphto-α-chinon-β-oxim zuerst Naphto-α-chinon-β-anilid entsteht, welches sofort durch die weitere Einwirkung von Anilin zu α-Anilidonaphto-α-chinon-β-anilid wird. Dies Derivat nun ist ebenso unbeständig, wie viele Derivate des β-Naphtochinons; es hat gleich diesen die Eigenschaft, sich momentan in ein Derivat des α-Naphtochinons umzulagern. Wollen wir die Reaction durch chemische Gleichungen ausdrücken, so dürften diese folgendermassen lauten:

1. $C_{10}H_6 \begin{matrix} O & \alpha \\ NOH & \beta \end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_6 \begin{matrix} O & \alpha \\ NC_6H_5 & \beta \end{matrix} + NH_2OH$

Naphto-α-chinon-β-oxim — Naphto-α-chinon-β-anilid

2. $C_{10}H_6 \begin{matrix} O & \alpha \\ NC_6H_5 & \beta \end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5 \begin{matrix} NHC_6H_5 & \alpha \\ O & \alpha \\ NC_6H_5 & \beta \end{matrix} + H_2$

α-Anilidonaphto-α-chinon-β-anilid

$= C_{10}H_5 \begin{matrix} NC_6H_5 & \alpha \\ O & \alpha \\ NHC_6H_5 & \beta \end{matrix} + H_2$

β-Anilidonaphto-α-chinon-α-anilid

3. $NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O$.

Anders ist die Reaction beim Naphto-β-chinon-α-oxim. Wie Ilinski (l. c.) aus diesem vermittelst Ammoniak Naphto-β-imido-α-oxim erhielt, so können wir bei der Einwirkung von Anilin die intermediäre Entstehung von Naphto-β-anilido-α-oxim annehmen. Das hierbei entstehende Wasser bewirkt Abspaltung von Hydroxylamin und verläuft im übrigen die Reaction wie oben.

1. $C_{10}H_6 \begin{matrix} O & \beta \\ NOH & \alpha \end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_6 \begin{matrix} NC_6H_5 & \beta \\ NOH & \alpha \end{matrix} + H_2O$

Naphto-β-chinon-α-oxim — Naphto-β-anilido-α-oxim

2. $C_{10}H_6 \begin{matrix} NC_6H_5 & \beta \\ NOH & \alpha \end{matrix} + H_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} NC_6H_5 & \beta \\ O & \alpha \end{matrix} + NH_2OH$

3. $C_{10}H_6{\overset{NC_6H_5\,\beta}{\underset{O\quad\;\alpha}{}}} + NH_2C_6H_5 = C_{10}H_5\overset{NHC_6H_5\,\alpha}{\underset{O\qquad\alpha}{NC_6H_5\quad\beta}} + H_2$

$$= C_{10}H_5\overset{NC_6H_5\quad\alpha}{\underset{O\qquad\alpha}{NHC_6H_5\,\beta}} + N_2$$

4. $NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O$.

Im Anschluss an die Versuche mit den Oximen habe ich einige diesen nahestehende Verbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen, nämlich das Naphto-α-oxim-β-imid, das β-Naphtodiimid und das β-Naphtodioxim. Das Oximimid reagirt mit Anilin ganz analog den Oximen unter Bildung des Dianilids, während ich eine Umsetzung des Diimids und Dioxims nicht beobachten konnte [1]).

Verhielten sich die untersuchten Nitrosophenole auch gegen Amine wie Chinonoxime, so konnte doch den Aldehyden gegenüber die Phenolnatur zum Vorschein kommen. Es waren im Hinblick auf die Versuche von Zincke und Thelen mit Oxynaphtochinon und von Claisen mit β-Naphtol Körper von der allgemeinen Formel $R.CH\left(CxHy\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\right)_2$ oder $R.CH(OCxHyNO)_2$ zu erwarten. Diese Annahme wurde jedoch nicht bestätigt. Unter den verschiedensten Bedingungen mit Benzaldehyd zusammengebracht, waren die 3 Naphtochinonoxime und Thymochinonoxim vollkommen beständig; sie konnten unverändert wieder gewonnen werden.

Es war ferner von Intnresse, Brom auf die Naphtochinonoxime einwirken zu lassen. Es konnten je nach den verschiedenen

1) Bezüglich des Dioxims möchte ich bemerken, dass ich abweichend von früheren Angaben den Schmelzpunkt 166° (statt 149°) beobachtete, und dass der Körper beim Schmelzen in das bei ca. 78° schmelzende Anhydrid übergieng.

Versuchsbedingungen Additions- oder Substitutionsproducte entstehen; letztere konnten nun ihrerseits echte Nitrosokörper oder Oxime sein. Endlich waren bei energischer Bromirung stickstofffreie Körper — Derivate der Naphtochinone — zu erwarten. Die Versuche haben nun ergeben, dass in der That Additions- und Substitutionsproducte entstehen, welche die Oximnatur beibehalten, und dass aus den beiden o-Naphtochinonoximen ein gebromtes Naphtochinon erhalten werden kann.

Anm. Es sei mir gestattet, hier noch einige Bemerkungen über die Wirkungsweise der Amine auf Chinone, deren so erzielte Derivate Schultz (B. 10,1791) nicht unpassend Chinonamine nannte, anzufügen.

Die Chinonamine entstehen auf zwei verschiedene Weisen:

I. Die Chinonsauerstoffe bleiben intact, ein oder zwei Wasserstoffatome werden durch NHR ersetzt und reduciren ein zweites Molecül Chinon zu Hydrochinon.

II. Ein Chinonsauerstoffatom verbindet sich mit den zwei Wasserstoffatomen der Amidogruppe zu Wasser. Hier wird ein O durch NR ersetzt.

Im ersten Falle pflegt der Substituent vor das Chinon geschrieben zu werden, im zweiten wird er nachgesetzt. Wie in $C_{[illegible]}H_{[illegible]}N_{[illegible]}O$ ist vielfach in der entstandenen Verbindung sowohl ein H durch NHR, als auch ein O durch NR ersetzt, sodass sie gleichsam einem »gemischten Typus« zugerechnet werden könnte.

Die Literatur der Chinonamine ist ziemlich reichhaltig:

Benzochinonamine.

1. Hesse A. 114, 292; J. 60, 283; 63, 415.
2. Hofmann J. 63, 415, 422; Lond. R. Soc. Proc. 13, 4.
3. Stenhouse A. S. 8, 13; Soc. 8, 9.
4. Wichelhaus B. 5, 248, 846.
5. Baeyer B. 8, 614.
6. Schultz B. 10, 1791.
7. Schultz, Neuhöffer B. 10, 1793.
8. Zincke B. 11, 1998; 15, 481; 16, 1555; 18, 785; 20, 1776.
9. Stebbins B. 13, R. 1870; Am. Soc. 80, I, 109.
10. Knapp B. 14, 1233.
11. Andresen B. 15, 82; J. pr. 28, 422; B. 16, R. 3066.
12. Schmitt, Andresen B. 15, R. 82; J. pr. 24, 426.
13. Knapp, Schultz B. 15, R. 371; A. 210, 164.
14. Plagemann B. 15, 485.
15. Hebebrand B. 15, 1973, Diss. Freiburg 83.
16. v. Hagen, Diss. Marburg 83.

17. Fèvre B. 16, R. 1101; C. r. 96, 790; Bl. 39, 594.
18. V. Meyer, Stadler B. 17, 1034.
19. Zincke, Hebebrand B. 17, R. 577, A. 226, 60.
20. Guareschi, Daccomo B. 18, 1170.
21. Niemeyer B. 18, R. 441; A. 228, 322.
22. Möhlau B. 19, 280.
23. Sutkowski B. 19, 2314; 20, 977.
24. Hantzsch, Zeckendorf B. 20, 1308.

Toluchinonamine.

1. v. Hagen, Diss. Marburg 83.
2. Zinke B. 18, 785.

Thymochinonamine.

1. Carstanjen J. pr. 3, 50.
2. Zincke B. 14, 92.
3. Wülffing, Diss. Jena 81.
4. Schultz B. 16, 898.
5. Anschütz, Leather B. 20, R. 60; A. 237, 90.

Naphtochinonamine.

1. Fuchs B. 8, 1026.
2. Zincke B. 12, 1648; 14, 92, 1498; 15, 279, 480; 19, 2493.
3. Plimpton B. 13, R. 1995; Soc. 80, I, 560; Diss. Marb. 80.
4. Goes B. 13, 123.
5. Witt D. P. 15272. 6. XI. 80.
6. Liebermann B. 14, 1310, 1664.
7. Meldola B. 14, R. 532; 16, R. 571; 17, R. 571; Soc. 81, I, 40
   84, 1. 156; Chem. N. 47, 27.
8. Baltzer B. 14, 1899.
9. Liebermann, Jacobson A. 211, 36.
10. Wahl, Diss. Marburg 82.
11. Plagemann B. 15, 484; 16, 895; Diss. Marburg 82.
12. Elsbach B. 15, 685, 1810.
13. Zincke, Brauns B. 15, 1969.
14. Knapp, Schultz B. 15, R. 571; A. 210, 164.
15. Brauns, Diss. Marburg 83; B. 17, 1133.
16. Kronfeld B. 17, 713.
17. Korn B. 17, 906, 3022.
18. Claus, Knyrim B. 18, 2924.
19. Claus. Müller B. 18, 3073.
20. Claus, Voltz B. 18, 3154.
21. Claus, Wenzlik B. 19, 1165.
22. Zincke, Hebebrand A. 226, 60.
23. Gerland, Diss. Marburg 86.

Inglonamine.

1. Mylius B. 18, 463.



Derivate des Chinons $C_{18}H_{10}O_2$.

1. Zincke, Breuer B. 13, 631; 17, R. 578; A. 226, 23.

Derivate der Pipitzahoinsäure $C_{15}H_{20}O_3$.

1. Anschütz B. 18, 709, 715, 936.

Verhalten der Chinonoxime gegen Amine.

Derivate des Naphto-α-chinon-β-oxims.

Anilinderivat.

Im Anfange verfuhr ich, um das Reactionsproduct des Oxims mit Anilin zu erhalten, genau nach Fuchs; da aber nach dessen Methode stets ein Theil verharzte, und die geringe Ausbeute sehr schwer zu reinigen war, so schlug ich einen anderen, rasch zum Ziele führenden Weg ein.

Naphto-β-chinon-α-oxim[1]) wurde mit dem doppelten Gewichte Anilin und dem drei- bis vierfachen an Eisessig auf dem Drahtnetze bis eben zum Eintritte der Reaction, welche sich durch Farbenänderung (aus braun in intensives violett) und stürmisches Aufkochen zu erkennen giebt, erhitzt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Kuchen; dann wird Alkohol zugegeben.

Unter Umständen kann durch die Heftigkeit der Reaction der Inhalt aus dem Kölbchen geschleudert werden.

Die ausgeschiedene Masse wurde an der Saugpumpe so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser rein braun gefärbt ablief. Auf diese Weise wurden 40—45 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die rohen Krystalle hatten den Schmelzpunkt 187 °C. (corr.), welchen sie selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol nicht änderten; er blieb constant bei

---

1) Die Chinonoxime wurden nach Ilinski (B. 17, 2590; 18, 704) dargestellt.

erneuten Darstellungen und als bei 100° operirt wurde. Trotzdem war der Körper nicht rein. Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung konnte nicht durch mehrfaches Umkrystallisiren, wohl aber durch Ueberführung der Base in das salpetersaure Salz und Fällen der alkoholischen Lösung mit Ammoniak entfernt werden.

Das entstandene Anilido-naphtochinonanilid zeigte die bekannten Eigenschaften. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, biegsamen rothen Nadeln, aus Benzol in derben braunen Krystallen und sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt. Einen Geruch nach Cyanphenyl konnte ich nicht wahrnehmen. Der Körper ist unlöslich in wässrigem, sehr schwer löslich in alkoholischem Alkali, unlöslich in verdünnten, leicht löslich mit violetter Farbe in concentrirten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Erhitzen braun. Die Base ist löslich mit rother oder braunrother Farbe, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aether, Ligroïn, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin.

Zur Elementaranalyse wurde dieser und die folgenden Körper — wenn nicht besonders angegeben — aus Benzol bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt und bis zum constanten Gewichte bei schliesslich 140—150° getrocknet.

Die, wie die folgenden, wegen der Schwerverbrennlichkeit im Sauerstoffstrome ausgeführten Verbrennungen ergaben nachstehende Zahlen:

0,1128 Substanz gaben

0,3366 CO_2 und 0,0554 aq.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	264	81,48	80,49
H_{16}	16	4,94	5,46
N_2	28	8,64	—
O	16	4,94	—
	324	100,00	

Als einmal die Reaction in überschüssigem Anilin ohne Eisessig vor sich ging, konnte das Auftreten von Ammoniak

und Wasser constatirt werden; die Reaction verläuft also offenbar nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6{}^{NOH}_{O} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{22}H_{16}N_2O + H_2O + NH_3.$$

In der Mutterlauge (der essigsauren Lösung) befindet sich ein durch fractionirtes Fällen mit Alkali sehr schwer rein zu erhaltender Körper, der in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich (auf Wasserzusatz wird die Lösung roth), aus Aether umkrystallisirt ein violettes, krystallinisches Pulver darstellt vom Schmelzpunkt 260°. Die Ausbeute ist sehr gering.

Platindoppelsalz. Die Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure wurde mit einem kleinen Ueberschusse einer Platinchloridlösung versetzt; bald fiel ein violettes krystallinisches Pulver aus.

Bei der Analyse der lufttrockenen Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0,2111 Substanz gaben 0,0383 Pt.
2. 0,2017 Substanz gaben 0,0369 Pt.

Berechnet:	Gefunden:	
$2\,C_{22}H_{16}N_2O.H_2PtCl_6$	1.	2.
Pt 18,39	18,18	18,29.

Nitroverbindung. Die Base wird in Salpeterschwefelsäure eingetragen, so lange sie sich noch löst. Durch Zugeben von Eis erhält man einen rothbraunen krystallinischen Körper, der, sonst nicht umkrystallisirbar, durch Lösen in heisser abgerauchter Salpetersäure und Fällen mit Eis gereinigt wird.

Der Körper ist löslich mit rother Farbe sehr schwer in Alkohol, leichter in anderen Lösungsmitteln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

Characteristisch für den Körper ist sein Verhalten gegen Natronlauge, in welcher er sich mit gelber Farbe löst; durch Zusatz von wenig Alkohol wird die Lösung grün. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe.

Die Analyse der sorgfältig getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1183 Substanz gaben nach Dumas 14,3 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 747 mm Barometerdruck.

	Berechnet für: $C_{22}H_{14}N_2O(NO_2)_2$	Gefunden:
N	13,52	13,32

p-Nitranilinderivat.

Es war nun interessant, die Stellen zu bestimmen, welche die Nitrogruppen beim Nitriren des Naphtochinondianilids eingenommen hatten.

Zu diesem Behufe wurde 1 Gewichtstheil Naphto-α-chinon-β-oxim mit 2 Gewichtstheilen p-Nitranilin in wenig Eisessig erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem krystallinischen Kuchen, der, mit Alkohol gewaschen, einen dunkelbraunen, in Nädelchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 145° darstellte, der in seinen übrigen Eigenschaften völlig mit dem Dinitro-anilido-naphtochinon-anilid übereinstimmte. Durch sein Verhalten gegen Alkali, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure unterschied er sich vom p-Nitranilin.

Der Schluss, dass beim vorigen Körper die Nitrogruppen in die p-Stellung eingetreten sind, ist hiernach wohl gerechtfertigt.

p-Toluidinderivat.

Mit p-Toluidin[1]) wurde, wie zu erwarten, ein homologer Körper $C_{24}H_{20}N_2O$ erhalten.

Was seine Entstehung, Eigenschaften, Reinigung betrifft, so gilt hier das vom Anilinderivat Gesagte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183° (corr.).

Auch hier ergaben die Elementaranalysen, so lange ich die Base nur durch Umkrystallisiren zu reinigen suchte, falsche, merkwürdigerweise unter sich sehr gut stimmende Zahlen. Nur

---

1) Mit o-Toluidin konnte unter den gleichen Bedingungen ein Umsetzungsproduct nicht gewonnen werden, weder mit dem Naphto-α-chinon-β-oxim, noch mit dessen beiden Isomeren.

das Ueberführen in ein Salz, Zersetzen desselben durch Alkali und darauffolgendes Umkrystallisiren der in Freiheit gesetzten Base aus Benzol führt zum Ziele. Unter Umständen sind diese Operationen mehrfach zu wiederholen.

Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1657 Substanz gaben 11,2 ccm N bei 19,6° und 760 Barometerdruck.

2. 0,1235 Substanz gaben 8,2 ccm N bei 18,5° und 757,3 mm Barometerdruck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{24}H_{20}N_2O$	1.	2.
N	7,96	7,76	7,62.

Salzsaures Salz. Durch Einleiten trockener Salzsäure in die Benzol- oder ätherische Lösung wurde ein dunkles krystallinisches Pulver mit cantharidenfarbigem Oberflächenschimmer erhalten, das, leicht löslich mit violetter Farbe in Alkohol, unlöslich in Wasser, sich bei 100° zersetzt.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali wurde das Salz zur Analyse gebracht:

1. 0,1503 Substanz gaben 0,0557 Ag Cl.
2. 0,2270 Substanz gaben 0,0670 Ag Cl und 0,0144 Ag.
3. 0,1461 Substanz gaben 0,3806 CO_2 und 0,0901 aq.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{24}H_{20}N_2O.HCl$	1.	2.	3.
Cl	9,39	9,18	9,38	—
C	71,16	—	—	71,04
H	6,06	—	—	6,85.

Platindoppelsalz. Das wie oben erhaltene Platindoppelsalz ergab, sorgfältig getrocknet, folgende Zahlen:

0,0981 Substanz gaben 0,0177 Pt.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{24}H_{20}N_2O.H_2PtCl_6$	
Pt	17,48	18,04.

Derivate des Naphto-β-chinon-α-oxims.

Anilinderivat.

Die Darstellung und Reinigung desselben geschah in der vorhin beschriebenen Weise; es wurde genau dieselbe Verbindung erhalten.

1. 0,1876 Substanz gaben 0,5556 CO_2 und 0,0887 H_2O.
2. 0,1642 Substanz gaben 0,4873 CO_2 und 0,0710 H_2O.
3. 0,4082 Substanz gaben 30,9 ccm N bei 21,5° und 771,5 mm Barometerdruck.
4. 0,1650 Substanz gaben 12 ccm N bei 18,2° und 772 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{22}	264	81,48	80,76	80,93	—	—
H_{16}	16	4,94	5,24	4,99	—	—
N_2	28	8,64	—	—	8,54	8,64
O	16	4,94	—	—	—	—
	324	100,00				

Die analysirten Substanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her.

Zur weiteren Vergleichung mit der von Zincke dargestellten Verbindung habe ich noch das Zinkdoppelsalz bereitet und vollständige Uebereinstimmung gefunden.

Zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde eine wässrige Lösung einer aequivalenten Menge von Chlorzink gegeben. Nach vorsichtigem Wasserzusatz fielen die characteristischen breiten Blättchen von dunkler Färbung mit metallischem Oberflächenschimmer aus.

p-Bromanilinderivat[1]).

Die Reaction zwischen p-Bromanilin und Naphtochinonoxim geht sehr energisch vor sich. Auf Zusatz von Alkohol erhält

1) Das hierzu nöthige p-Bromanilin gewann ich auf folgende Weise. Ich löste ein Mol. Acetanilid im doppelten Gewichte Eisessig und fügt

man rothe, verfilzte Nadeln, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus Anilin umkrystallisirt werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211°. Wie die Analysen andeuten, gelang es mir nicht, die Base zu reinigen; jedenfalls ist die Reaction ziemlich complicirt, da allem Anschein nach durch den frei werdenden Wasserstoff ein Bromanilinmolecül zu Anilin reducirt wird, das nun seinerseits in die Reaction eingreift.

p-Toluidinderivat.

Dasselbe unterschied sich durch nichts von dem auf gleich Weise aus Naphto-α-chinon-β-oxim dargestellten.

1. 0,1308 Substanz gaben 0,3942 CO_2 und 0,071 aq.
2. 0,1212 Substanz gaben 0,3616 CO_2.
3. 0,1706 Substanz gaben 0,5146 CO_2 und 0,1001 aq.
4. 0,1540 Substanz gaben 10,3 ccm feuchten N bei 21,5° und 757 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_{24}	288	81,82	82,19	81,37	81,73	—
H_{20}	20	5,68	6,02	—	6,51	—
N_2	28	7,96	—	—	—	7,55
O	16	4,54	—	—	—	—
	352	100,00				

---

ein mit ebensoviel Eisessig versetztes Mol. Brom (in geringem Ueberschusse) allmählich hinzu, ohne zu kühlen, erwärmte schliesslich gelinde auf dem Wasserbad und liess den ausgeschiedenen gelben Krystallbrei 24 Stunden stehen. Dann saugte ich den mit Wasser übergossenen Niederschlag ab und wusch mit Eisessig nach. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten eventuell die derben Krystalle schon den richtigen Schmelzpunkt 166°. Die feinen, leichten Nadeln des unangegriffenen Acetanilids lassen sich leicht abschlemmen. Das bromirte Product kann durch tagelanges Kochen am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure verseift werden. Die salzsaure Lösung wird bis beinahe zur Trockne eingedampft. Bibromanilinchlorhydrat zersetzt sich und nur Bromanilinchlorhydrat wird von Wasser aufgenommen. Das freie p-Bromanilin lässt sich durch Umkrystallisiren leicht vom o-Derivat trennen.

Von Verbindungen desselben habe ich noch dargestellt das Picrat. Dasselbe wurde durch Zusammengeben der Benzol- oder Amylalkohol-Lösung als blaues, krystallinisches Pulver erhalten. Zur Analyse wurde das Salz bei 150° getrocknet.

0,1290 Substanz gaben 13,6 ccm N bei 18° und 763 mm Barometerdruck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{24}H_{20}N_2O.C_6H_2OH(NO_2)_3$		
N	12,04	12,22.

Auch Pseudocumidin und α-Naphtylamin wirken ebenso ein wie Anilin; die entstandenen Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten der Anilinverbindung. Das Pseudocumidinderivat schmilzt bei 181° (corr.); das α-Naphtylaminderivat bei 178° (corr.). Für letzteres ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure characteristisch. In der Kälte löst es sich mit blauer Farbe, durch Erhitzen wird die Lösung grün. Wird zur kalten schwefelsauren Lösung Wasser gegeben, so färbt sie sich momentan roth. In Alkohol löst sich die Base leicht mit violetter Farbe.

Derivate des Naphto-α-chinon-α-oxims.

Als auch das dritte Naphtochinonoxim in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde, ergab sich, dass die Reaction mit Anilin und den Homologen desselben mit den oben beschriebenen identische Körper entstehen lässt.

Rein dargestellt und genau verglichen wurde nur das Anilinderivat.

Die Elementaranalysen lieferten für $C_{22}H_{16}N_2O$ folgende Zahlen.

1. 0,1900 Substanz gaben 0,5712 CO_2 und 0,0931 H_2O.
2. 0,1166 Substanz gaben 9,1 ccm N bei 26,5° und 753,6 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_{22}	264	81,48	82,00	—
H_{16}	16	4,94	5,42	—
N_2	28	8,64	—	8,05
O	16	4,94	—	—
	324	100,00		

Derivate des Naphto-β-imido-α-oxims.

Bei dieser Verbindung, welche nach der Methode von Ilinski[1]) dargestellt wurde, habe ich mich mit der Untersuchung der Einwirkung von Anilin und p-Toluidin begnügt. Die Reaction verläuft äusserlich in derselben Weise wie bei den Chinonoximen; sie kann durch die Gleichung

$$C_{10}H_8N_2O + 2\,NH_2C_6H_5 = C_{22}H_{16}N_2O + 2\,NH_3$$

interpretirt werden.

Das sorgfältig gereinigte Anilinderivat stimmte mit der auf anderm Wege dargestellten Anilinverbindung vollständig überein.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2068 Substanz gaben 0,6229 CO_2 und 0,1024 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{22}	264	81,48	82,15
H_{16}	16	4,94	5,50
N_2	28	8,64	—
O	16	4,94	—
	324	100,00	

Ebenso verhielt es sich mit dem p-Toluidinderivat. Bei der Analyse ergab dasselbe:

1. 0,2222 Substanz gaben 15,5 ccm N bei 20° und 753,6 mm Barometerdruck.

---

1) B. 19,340.

2. 0,2042 Substanz gaben 14,4 ccm N bei 20° und 751 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{24}	288	81,82	—	—
H_{20}	20	5,68	—	—
N_2	28	7,96	7,78	7,96
O	16	4,54	—	—
	352	100,00		

Es war nun nicht unmöglich, dass das Naphto-β-imido-α-oxim vorübergehend zu Naphto-β-chinon-α-oxim wurde und so zur Bildung von $C_{28}H_{16}N_2O$ und $C_{24}H_{20}N_2O$ Anlass gab. Da aber ein Versuch nachwies, dass das Naphto-β-imido-α-oxim durch Erhitzen mit Eisessig nicht zersetzt wird, so ist diese Annahme wohl ausgeschlossen.

Versuche mit dem Anilidonaphtochinonanilid.

Ich bemühte mich in der genannten Verbindung das Vorhandensein der Imidogruppe nachzuweisen, indessen ergaben mir meine Versuche, ein Säureradikal durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Salpetrigsäure einzuführen, nur negative Ergebnisse.

Erhitzt man jene Verbindung im Rohr mit alkoholischem Natron 3—4 Stunden auf 180°, so findet scheinbar eine Reduction derselben statt, denn die braune erhaltene Lösung scheidet bei Luftzutritt das Anilidoanilid wieder ab; die regenerirte Verbindung stimmte nach dem Reinigen im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem Ausgangsproduct überein.

Die Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel unter verschiedenen Bedingungen, um ein characteristisches Derivat des Anilidoanilids zu erhalten, verlief resultatlos.

Spaltung der Basen.

Durch alkoholische Salzsäure wird das Anilidoanilid beim Erhitzen auf 150° bis zum Eintritt der Farbenänderung gespalten; die Lösung scheidet nach dem Erkalten lange rothe Nadeln des α-Anilidonaphtochinons aus, die durch Lösen in Alkali von etwa noch unzersetztem Dianilid befreit werden können. Umkrystallisirt aus Alkohol zeigten sie den Schmelzpunct 198° (corr.).

Zur Analyse wurde die Substanz sorgfältig getrocknet. Ich erhielt folgende Zahlen:

1. 0,1626 Substanz gaben 0,4601 CO_2.
2. 0,1735 Substanz gaben 0,4901 CO_2 und 0,7990 H_2O.
3. 0,2524 Substanz gaben 0,7148 CO_2 und 0,1116 H_2O.
4. 0,2373 Substanz gaben 12,6 ccm N bei 24° und 753 mm Barometerdruck.
5. 0,1449 Substanz gaben 7,7 ccm N bei 24° und 752 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C_{16}	192	77,10	77,18	77,04	77,23	—	—
H_{11}	11	4,41	—	5,12	4,91	—	—
N	14	5,62	—	—	—	5,82	5,82
O_2	32	12,87	—	—	—	—	—
	249	100,00					

Um sicher zu gehen, stellte ich mir zum Vergleiche aus α-Naphtochinon[1]) das wohlbekannte α-Anilidonaphtochinon dar und fand alle Eigenschaften vollkommen übereinstimmend.

Ganz analog dem Anilidoanilid wird auch die homologe Toluidinverbindung gespalten. Aus $C_{24}H_{20}N_2O$ gewonnenes α-Toluido-Naphtochinon schmolz bei 208° (corr.) und gab folgende Zahlen:

---

1) Das α-Naphtochinon stellte ich nach Miller (B. 17, Ref. 355) dar und erhielt 49 % der theoretischen Ausbeute.

0,1200 Sustanz gaben 5,8 ccm N bei 21,5° und 725 mm Barometerdruck.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	77,56	—
H_{13}	13	4,94	—
N	14	5,32	5,25
O_2	32	12,18	—
	263	100,00	

Auffallenderweise erhielt ich ebenfalls α-Anilido-Naphtochinon, als ich Anilido-Naphtochinonanilid mit Aethylbromid[1]) bei 115° im Rohre während 2—3 Stunden zu aethyliren versuchte. Als einmal auf 180° erhitzt wurde, erhielt ich in geringer Menge Oxynaphtochinon in gelben Nädelchen. Zum Vergleiche auf bekanntem Wege dargestelltes zeigte genau die gleichen Eigenschaften.

Verhalten der Naphtochinonoxime gegen Brom.

Chinonoxime sind schon mehrfach der Einwirkung von Brom unterworfen worden, doch wurde auf den Einfluss des Lösungsmittels dabei nicht geachtet.

Aus Thymochinonoxim erhielten Mazzara und Discalzo[2]) Bromthymochinonoxim, O. Fischer und Hepp[3]) aus Benzo-

1) Aethylbromid, mit der Base im Rohre über 100 erhitzt, wirkt immer spaltend, selbst wenn, um die entstehende Bromwasserstoffsäure unschädlich zu machen, Bleioxyd zugesetzt wird. Die Aethylirung gelingt überhaupt nicht. Auf dem Wasserbade mit $C_{22} H_{16} N_2 O$ erhitzt, ist Aethylbromid sowohl allein ohne Wirkung, als auch, wenn noch alkoholisches Natron hinzugefügt wird. Längeres Erhitzen führt so wenig zum Ziele, wie ein grosser Ueberschuss von Aethylbromid.

2) B. 19, R. 824; G. 16, 196.

3) B. 20, 2479.

chinonoxim Bibrombenzochinonoxim; Fèvre [1]) gewann aus Oxybenzochinonoxim (Nitrosoresorcin) Bibromoxybenzochinonoxim.

Das Naphto-α-chinon-β-oxim untersuchte in dieser Richtung zuerst Fuchs (l. c.); er beschrieb einen Körper, welchen er für ein Additionsproduct ansah. Bis auf den zu niedrig angegebenen Schmelzpunkt kann ich seine Beobachtungen nur bestätigen.

Man erhält das Naphto-α-chinon-β-oxim-bibromid (Schmelzpunkt 154—155°) beim Bromiren des Naphto-α-chinon-β-oxim in Chloroformlösung; aus demselben entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff β-Brom-naphto-α-chinon-β-oxim (Schmelzpunkt 175°), welches auch direct entsteht, wenn die Einwirkung von Brom in kaltem Eisessig stattfindet. Erwärmt man indessen in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom, so entsteht ein Bromnaphtochinon.

Ganz ebenso entsteht aus Naphto-β-chinon-α-oxim in Chloroform ein isomeres Naphto-β-chinon-α-oxim-bibromid (Schmelzpunkt 130—131°), welches unter Verlust von Bromwasserstoff in β-Brom-Naphto-β-chinon-α-oxim (Schmelzpunkt 172°) übergeht. Kocht man dieses oder sein Isomeres in Alkohol oder besser in Eisessig gelöst mit concentrirter Salzsäure, so wird es in ein mit obigem identisches Bromnaphtochinon verwandelt, welches sich gleichfalls bildet, wenn das Naphto-β-chinon-α-oxim in heissem Eisessig mit überschüssigem Brom behandelt wird.

Dieses Bromnaphtochinon setzt sich mit Alkalien zu Bromoxynaphtochinon, mit Anilin zu Bromoxynaphtochinonanilid vom Schmelzpunkt 167° um; letzteres geht beim Behandeln mit Alkali in Bromoxynaphtochinon [2]) über (Schmelzpunkt 195°). Beide Verbindungen sind schon bekannt; in denselben nimmt das Brom die β-Stellung ein; man muss deshalb rückwärts schliessen, dass auch in dem Bromnaphto-

1) Bl. 39, 590.

2) Diehl, Merz B. 11, 1066.

chinon und dem Bromnaphtochinonoxim dem Brom die β-Stellung zukommt; ihre Constitution wäre durch die Formeln

NOH, O, Br, H	O, NOH, Br, H	O, O, Br, H
β-Brom-naphto-β-chinon-α-oxim	β-Brom-naphto-α-chinon-β-oxim	Brom-β-naphtochinon

auszudrücken; für die Bibromide ergeben sich ungezwungen die Formeln

NOH, O, H Br, H Br	O, NOH, H Br, H Br
Naphto-β-chinon-α-oxim-bibromid	Naphto-α-chinon-β-oxim-bibromid.

Hier begegnen wir indessen einer Schwierigkeit. Das Bromnaphtochinon von der oben angegebenen Constitution — das β-Brom-β-naphtochinon [1]) – ist schon bekannt, genau characterisirt und nicht identisch mit meiner Verbindung. Andererseits zeigt diese letztere Eigenschaften, wie sie dem noch unbekannten β-Brom-α-naphtochinon wohl zukommen könnten; die neue Verbindung verhält sich gegen Anilin und Alkalien analog dem bekannten β-Chlor-α-naphtochinon; aber die Entstehung eines β-Brom-α-naphtochinons aus β-Brom-β-naphtochinonoxim und aus dem β-Naphtochinonoxim selbst können wir durch irgend welche Wahrscheinlichkeit besitzende Formelgleichungen nicht ausdrücken. Der gleichzeitige Ersatz des in β-Stellung befindlichen Sauerstoffatoms oder der gleichwerthigen Oximgruppe durch Wasserstoff und die Einführung von Sauerstoff in die α-Stellung ist vorläufig noch nicht zu verstehen. Vielleicht bringt die schon aufgenommene Untersuchung über das Verhalten der Naphtochinonoxime gegen Chlor Aufklärung über diese zur Zeit räthselhaften Umlagerungen.

1) Zincke B. 19, 2495. Frölich Diss. Marburg 1887.

Ganz anders verhält sich das dritte Isomere, das Naphto-α-chinon-α-oxim. In Chloroformlösung erhielt ich nur unerquickliche Schmieren; in Eisessig entstand nach Zugabe von Brom sowohl in der Kälte als auch in der Hitze Bibromnaphtochinonoxim. Es ist dies nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass die beiden anderen noch untersuchten p-Chinonoxime — Benzochinonoxim und Oxybenzochinonoxim — gleichfalls Bibromide geben. Auffallend ist, dass nicht, wie aus den Brom-β-naphtochinonoximen Brom-α-naphtochinon, so hier aus Bibrom-α-naphtochinonoxim Bibrom-α-naphtochinon sich darstellen lässt. Unter gleichen Bedingungen mit Säure behandelt, ist es beständig; erhitzt man es dagegen mit Alkali, durch welches die Brom-β-naphtochinonoxime nicht zersetzt werden, so wird ausser der Oximgruppe noch ein Bromatom in den Bereich der Reaction gezogen, und es entsteht Bromoxynaphtochinon.

Naphto-β-chinon-α-oxim und Brom.

Durch Zugeben eines kleinen Bromüberschusses zu einer concentrirten Chloroformlösung des Naphto-β-chinon-α-oxims werden nach längerem Stehen (bei richtiger Concentration sofort) farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 130—131° erhalten, welche sich über Schwefelsäure, Chlorcalcium oder bei 100° unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzen. An der Luft zerfallen sie zu einem weissen Pulver; bei längerem Liegen wird seine Farbe orange; in diesem Zustande löst es sich roth in Alkali und stellt einen neuen, nicht näher untersuchten Körper dar.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,1768 Substanz gaben 0,2000 Ag Br entsprechend 0,0851 Br.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2Br_2$	Gefunden
Br	48,05	48,13.

Es liegt also ein Additionsproduct vor von der Formel

$$C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & \alpha \\ O & \beta \\ HBr & \beta \\ HBr & \alpha \end{cases}$$

In kaltem Eisessig löst es sich unverändert; wird es aber in Eisessig oder Alkohol erhitzt oder in Alkohol gelöst, so gibt es Bromwasserstoff ab und geht in

β-Brom-naphto-β-chinon-α-oxim

$$C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & \alpha \\ O & \beta \\ Br & \beta \\ H & \alpha \end{cases}$$

über. Sein Schmelzpunkt liegt bei 172°. In Alkali löst es sich schwer mit braungrüner Farbe (das Natronsalz ist grün). In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn, Eisessig ist es braun, in concentrirter Schwefelsäure purpurn löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen gelben Nadeln. Das Silbersalz ist roth.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1158 Substanz gaben 5,7 ccm N bei 26°,7 und 752,4 mm Barometerdruck.

2. 0,1406 Substanz gaben 0,1062 Ag Br entsprechend 0,451 Br.

	Berechnet für $C_{10}H_6BrNO_2$	Gefunden 1.	2.
N	5,55	5,36	—
Br	31,74	—	32,7

Derselbe Körper entsteht beim Bromiren in kaltem Eisessig.

Wurde in heissem Eisessig operirt, so fielen nach dem Erkalten braune Krystalle aus, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 200—201° zeigten. Sie sind frei von Stickstoff und lösen sich braun in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Schwefelsäure. Die Analysen weisen auf ein

Bromnaphtochinon

hin; wenn sie auch an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen, so stellen doch die unten zu erwähnenden Umwandlungsproducte die Formel ausser Zweifel.

1. 0,1162 Substanz gaben 0,2115 CO_2 und 0,0317 H_2O.

2. 0,1420 Substanz gaben 0,1100 Ag Br entsprechend 0,0468 Br.

	Berechnet für $C_{10}H_5BrO_2$	Gefunden 1.	2.
C	50,63	49,62	—
H	2,11	3,03	—
Br	33,75	—	32,97

Derselbe Körper wird erhalten durch Erhitzen des Naphto-β-chinon-α-oxim-bibromids oder des β-Brom-naphto-β-chinon-α-oxims mit concentrirter Salzsäure und Eisessig. Gleicher Schmelzpunkt, gleiches Verhalten gegen Alkali und Anilin bewiesen die Identität. Im Filtrat konnte ich Hydroxylamin durch seine reducirenden Eigenschaften nachweisen; diese Abspaltung von Hydroxylamin aus Chinonoximen ist meines Wissens noch nicht beobachtet. Nitrosophenol[1]) verhält sich gegen Salzsäure ganz anders, es entsteht Chlorphenol und salpetrige Säure.

Durch Zusatz von wässriger schwefliger Säure zur Eisessiglösung des Bromnaphtochinons fällt

Bromnaphtohydrochinon

in gelben Nädelchen, welche durch Wiederholung der Operation gereinigt werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193°. Durch Chromsäure in Eisessiglösung werden sie in Bromnaphtochinon zurückverwandelt.

Durch Einwirkung von Natronlauge oder alkoholisches Ammoniak entsteht aus dem Bromnaphtochinon

Bromoxynaphtochinon

$$C_{10}H_4\begin{cases} O & \alpha \\ OH & \beta \\ Br & \beta \\ O & \alpha \end{cases}$$

vom Schmelzpunkt 195° (angegeben 196,5°).

1) Jaeger B. 8, 894.

Mit Anilin in Eisessiglösung entsteht aus meinem Bromnaphtochinon das von Baltzer[1]) und Gerland[2]) beschriebene

β-Brom-β-anilido-α-naphtochinon

$$C_{10}H_4\left\{\begin{array}{ll} O & \alpha \\ Br & \beta \\ NHC_6H_5 & \beta \\ O & \alpha \end{array}\right.,$$

welches durch seinen Schmelzpunkt bei 167° (angegeben 165-6 B., 168-9 G.) und sein Verhalten gegen Alkali, von welchem es schon in der Kälte in Anilin und Bromoxynaphtochinon gespalten wird, characterisiert wurde.

Ganz anders verhält sich das von Zincke dargestellte β-Brom-β-naphtochinon gegen Anilin, es liefert gegen Alkali beständiges

β-Brom-β-oxy-α-naphtochinonanilid

$$C_{10}H_4\left\{\begin{array}{ll} O & \alpha \\ OH & \beta \\ Br & \beta \\ NC_6H_5 & \alpha \end{array}\right.;$$

mit alkoholischem Ammoniak liefert das von Zincke dargestellte β-Brom-β-naphtochinon einen rothen, bei 260° schmelzenden Körper.

Naphto-α-chinon-β-oxim und Brom.

Die Reaction verläuft in durchaus gleicher Weise, wie vorhin; das Verhalten der beiden entstehenden Isomeren ist das gleiche; ich beschränke mich daher darauf, kurz ihre Eigenschaften anzugeben.

Naphto-α-chinon-β-oxim-bibromid.

Das Additionsproduct

$$C_{10}H_4\left\{\begin{array}{ll} O & \alpha \\ NOH & \beta \\ HBr & \beta \\ HBr & \alpha \end{array}\right.$$

1) B. 14, 1901.

2) Diss. Marburg 1886.

wird in grauen Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 154-5° zeigen (**Fuchs** gibt 144-5° an, was wohl auf einem Druckfehler beruht). In kaltem Eisessig sind sie unverändert löslich und scheinen bei längerem Liegen beständiger zu sein, als die isomere Verbindung; eine Zersetzung wurde nicht beobachtet.

β-Bromnaphto-α-chinon-β-oxim.

Das Bromnaphtochinonoxim

$$C_{10}H_4 \begin{cases} O & \alpha \\ NOH & \beta \\ Br & \beta \\ H & \alpha \end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol in gelben, aus Eisessig in dunkelbraunen Krystallen. In Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Aether, Ligroïn, concentrirter Schwefelsäure löst es sich braun, in Alkali orange. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1234 Substanz gaben 6,7 ccm N bei 23,5° und 756,6 mm Barometerdruck.

	Berechnet für $C_{10}H_6BrNO_2$	Gefunden
N	5,56	5,98.

Naphto-α-chinon-α-oxim und Brom.

β-Bibromnaphto-α-chinon-α-oxim.

$$C_{10}H_4 \begin{cases} NOH & \alpha \\ Br & \beta \\ Br & \beta \\ O & \alpha \end{cases}$$

dessen Entstehungsweise schon oben angegeben wurde, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 174-5° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien sind sie braunroth löslich, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Von verdünnter Schwefelsäure werden sie

nicht angegriffen, ebensowenig von kalter concentrirter (wenn auch hier unter Lösung). Heisse concentrirte Schwefelsäure setzt aus ihnen Bromwasserstoffsäure in Freiheit, durch Wasserzusatz fallen weisse Flocken.

Durch Erhitzen mit Alkali entsteht Bromoxynaphtochinon; concentrirte Salzsäure und Eisessig lassen das Bibromnaphtochinonoxim unverändert. Bei den Elementaranalysen erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,1228 Substanz gaben 4,9 ccm N bei 27° und 755 mm Barometerdruck.

2. 0,1345 Substanz gaben 0,1528 Ag Br entsprechend 0,065 Br.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{5}Br_{2}NO_{2}$	1.	2.
N	4,23	4,36	—
Br	48,33	—	48,32.

Zusammenfassung.

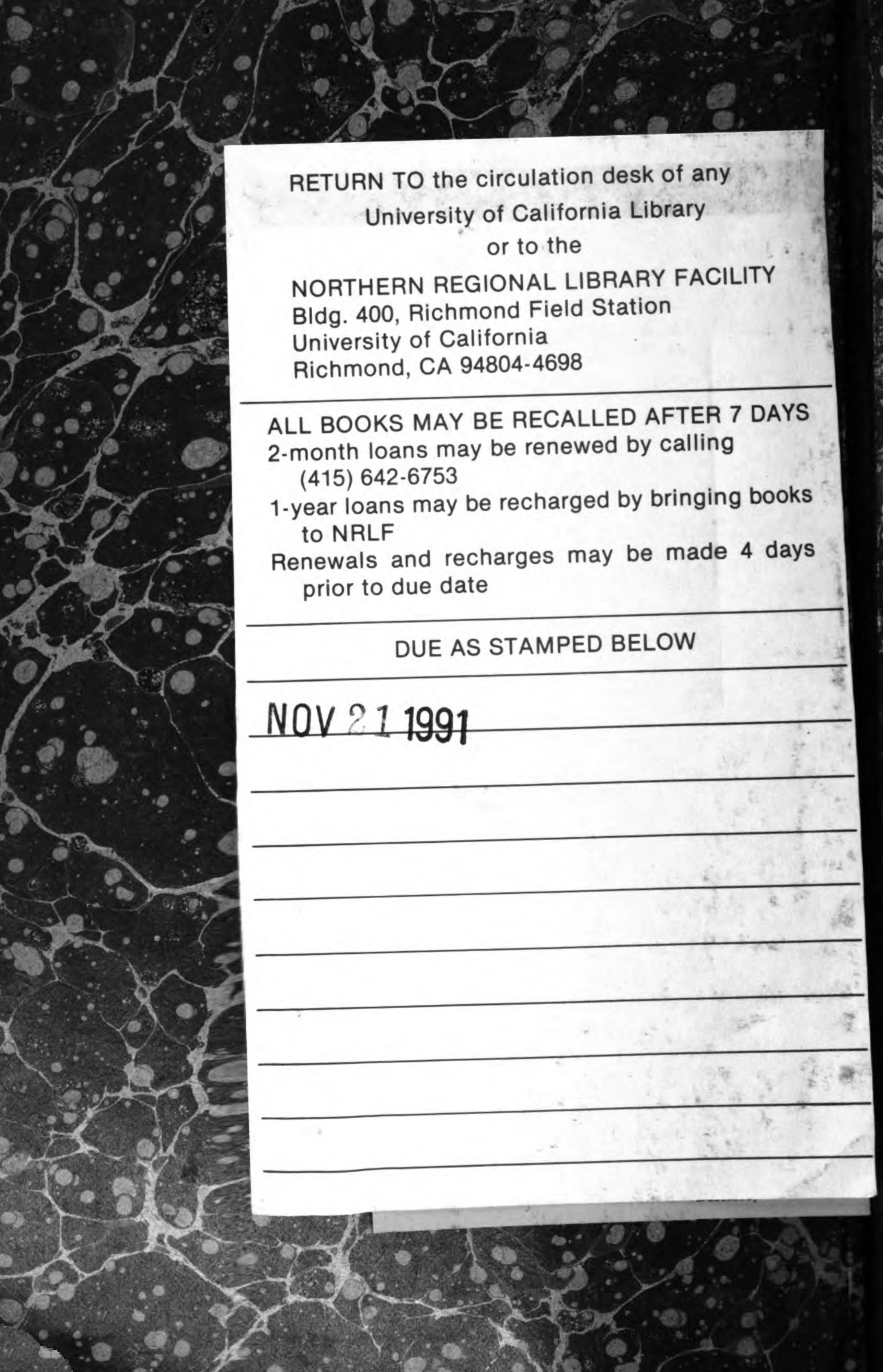
1. Die bekannten drei isomeren sogenannten Nitrosonaphtole bilden mit Anilin ein und dasselbe β-Anilido-α-naphtochinonanilid $C_{22}H_{16}N_{2}O$, welches schon auf verschiedenen anderen Wegen erhalten wurde; eine Umsetzung der Nitrosonaphtole analog derjenigen des Nitrosophenols mit Anilin zu Oxyazobenzol konnte nicht beobachtet werden.

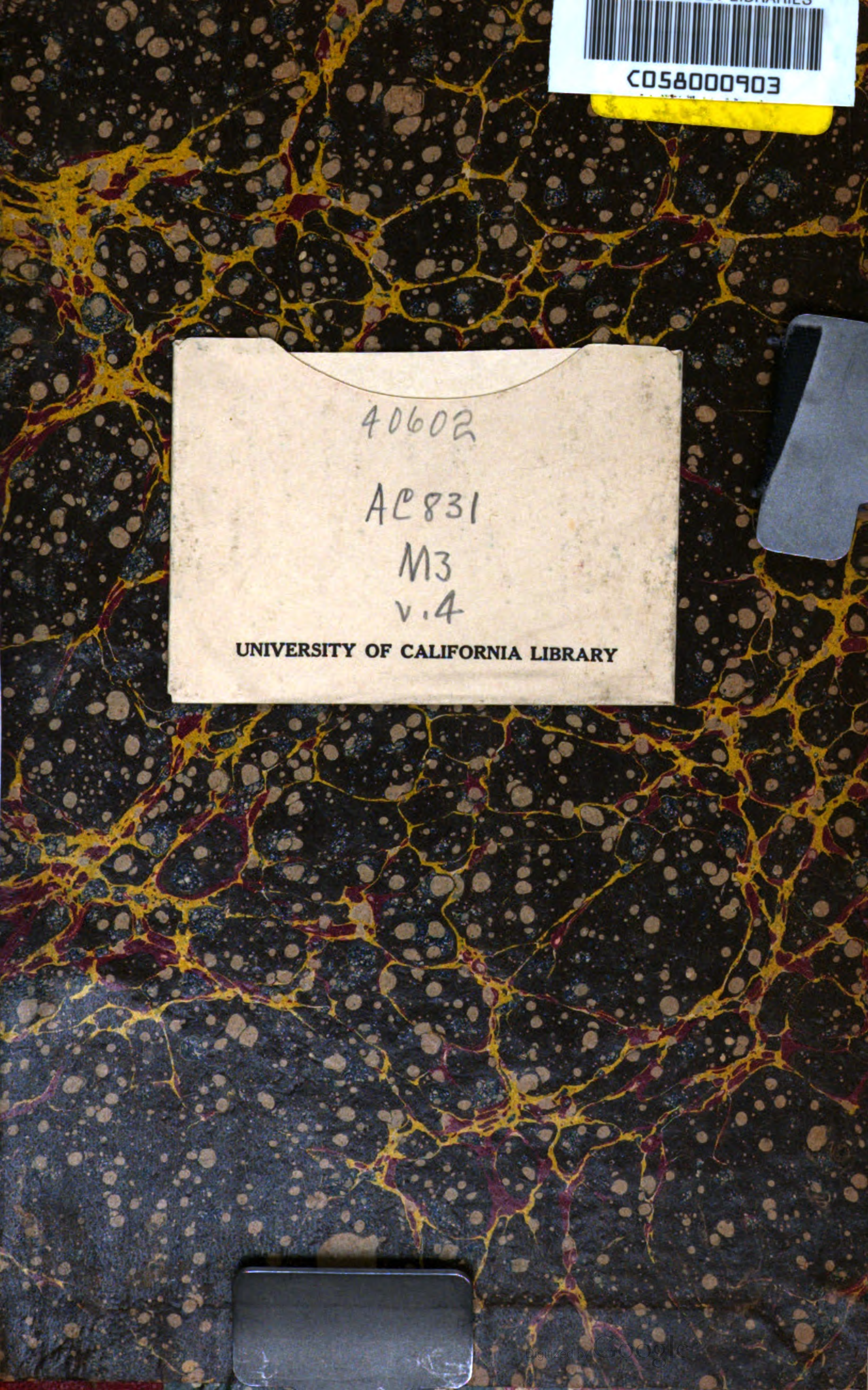
Gegen Benzaldehyd erweisen sich die Nitrosonaphtole indifferent; eine Reaction, welche auf das Vorhandensein der Nitroso- oder Phenolhydroxylgruppe in ihnen schliessen liesse, konnte ich nicht auffinden; sie verhalten sich stets wie Chinonoxime.

2. Die beiden o-Naphtochinonoxime (resp. Nitrosonaphtole) geben mit Brom je nach den Reactionsbedingungen β-Naphtochinonoximbibromide von der Zusammensetzung $C_{10}H_6(NOH)O.Br_2$, oder β-Brom-β-naphtochinonoxime $C_{10}H_5Br(NOH)O$, oder Bromnaphtochinon. Letzteres entsteht auch beim Kochen der Bromnaphtochinonoxime mit Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung. Die Constitution des Bromnaphtochinons, welches mit Anilin β-Brom-β-anilido-α-naphtochinon, mit Alkali β-Brom-β-oxy-α-naphtochinon liefert, bleibt noch fraglich.

p-Naphtochinonoxim liefert mit Brom nur β-Bibrom-α-naphtochinonoxim, welches durch Alkali in Bromoxynaphtochinon umgewandelt wird.

Diese Arbeit wurde in Charlottenburg im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Liebermann begonnen und in Marburg im Universitätslaboratorium beendet; einen Theil der Untersuchung führte ich in dem Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden aus. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, besonders Herrn Prof. Dr. Th. Zincke und Herrn Privatdocenten Dr. W. Roser an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank für ihre Unterstützung und stets rege Theilnahme auszudrücken.




C058000903
40602
AC831
M3
v.4
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

